

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑪ DE 3035608 A1

⑤① Int. Cl. 3:
G01 N 27/50

②① Aktenzeichen: P 30 35 608.2
②② Anmeldetag: 20. 9. 80
②③ Offenlegungstag: 6. 5. 82

Behörden eigen

DE 3035608 A1

⑦① Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart, DE

⑦② Erfinder:
Linder, Ernst, Dipl.-Ing., 7130 Mühlacker, DE; Maurer,
Helmut, 7143 Vaihingen, DE; Müller, Klaus, Dr., 7146 Tamm,
DE; Rieger, Franz, Ing.(grad.), 7080 Aalen, DE; Schüssler,
Rainer, 7120 Bietigheim, DE

⑤④ Elektrochemischer Meßfühler zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Gasen

DE 3035608 A1

20.09.80

3035608

R. 6543

3.9.1980 Zr/Hm

ROBERT BOSCH GMBH, 7000 STUTTGART 1

Ansprüche

1. Elektrochemischer Meßfühler für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Gasen, insbesondere in Abgasen von Brennkraftmaschinen, dessen Sensorelement ein sauerstoffionenleitendes Festelektrolytrohr hat, welches auf seiner Innenseite eine schichtförmige, gasdurchlässige und dem Meßgas ausgesetzte erste Elektrode (zumeist Bezugselektrode) besitzt, auf seiner Außenseite eine schichtförmige, mit einer gasdurchlässigen, elektrischen Isolierung versehene ebenfalls dem Meßgas ausgesetzte zweite Elektrode (zumeist Meßelektrode) aufweist und nahe der gasdurchlässigen, elektrischen Isolierung ein Heizelement trägt, welches als Drahtwendelförmig einen Teil des Festelektrolytrohres umgibt, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) das Heizelement (24) auf der Isolierung (22) aufliegt und daß

20.09.80

6543

3005008

- 2 -

- b) der in das Meßgas ragende Abschnitt des Festelektrolytrohres (11) mindestens einen vom meßgasnahen Ende des Festelektrolytrohres (11) ausgehenden und bis in die Festelektrolytrohr-Längsbohrung (13) gehenden Längsschlitz (15) besitzt, durch welchen mindestens ein Endabschnitt (24/2) des Heizelementes (24) in die Festelektrolytrohr-Längsbohrung (13) und dann elektrisch isoliert mit dem zweiten Heizelement-Endabschnitt (24/1) zum anschlußseitigem Bereich des Festelektrolytrohres (11) führt, und daß
- c) die Festelektrolytrohr-Längsbohrung (13) eine Dichtung (28) enthält, die den Zutritt von Luft in den Meßbereich des Sensorelementes (10) verhindert.

2. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gasdurchlässige, elektrische Isolierung (22) auf der zweiten Elektrode (21) als Diffusionsbarriere für Sauerstoffmoleküle ausgebildet ist.

3. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der gasdurchlässigen, elektrischen Isolierung (22) vom meßgasnahen Ende des Festelektrolytrohres (11) zum anschlußseitigen Endabschnitt hin abnimmt.

ORIGINAL INSPECTED

20.09.80 3035008

- 3 -

R. 6543

3.9.1980 Zr/Hm

ROBERT BOSCH GMBH, 7000 STUTTGART 1

Elektrochemischer Meßfühler zur Bestimmung des
Sauerstoffgehaltes in Gasen

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem elektrochemischen Meßfühler nach der Gattung des Hauptanspruchs. Ein derartiger Meßfühler ist bereits bekannt aus der DE-OS 29 42 494; dieser Meßfühler besitzt ein Heizelement, das mit geringem Abstand um ein rohrförmiges Sensorelement angeordnet ist, welches auf seiner Außenseite eine mit einer gasdurchlässigen Schicht bedeckte Elektrode hat. Das Heizelement dieses nach dem potentiometrischen oder polarografischen Meßprinzip arbeitenden Meßfühlers, der auch ohne separaten Bezugsstoff zu arbeiten vermag, bedarf jedoch eines zusätzlichen Trägers.

Weiterhin ist es bekannt, bei Abgassensoren von Brennkraftmaschinen auf der Außenseite ein drahtförmiges Heizelement anzuordnen, welches gegenüber der Meßelektrode durch eine mit Löchern versehene Isolierhülse

ORIGINAL INSPECTED

getrennt ist (US-PS 4 033 170); auch dieser Meßfühler bedarf eines separaten Trägers für das Heizelement.

Als zusätzlicher Stand der Technik sind die folgenden Veröffentlichungen zu nennen, deren Offenbarungen unseres Erachtens aber dem Anmeldegegenstand nicht näher stehen als die vorgenannten Veröffentlichungen:

DE-OS 25 47 683 (= US-PS 4 157 282)

DE-OS 27 11 880

DE-PS 1 954 663 (= US-PS 3 691 023)

US-PS 3 347 767

US-PS 3 607 701

JP-OS/PS 156 692/77.

Vorteile der Erfindung

Der erfindungsgemäße elektrochemische Meßfühler mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs hat demgegenüber den Vorteil, daß er keinen separaten Träger für das Heizelement benötigt, einfach montierbar ist und die Beibehaltung des Aufbaus, der Gestaltung, der Fertigungsvorrichtungen und/oder Maschinen herkömmlicher Gassensoren gemäß der DE-OS 29 42 494 erlaubt.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Meßfühlers möglich; besonders vorteilhaft ist die Anwendung der Heizelementanordnung bei Gassensoren, die nach dem polarografischen Meßprinzip arbeiten und bei denen die Außenelektrode mittels einer elektrisch isolierenden Diffusionsschicht für Sauerstoffmoleküle bedeckt ist, weil die relativ dicke, vorzugsweise an verschiedenen Bereichen unterschiedlich dicke Diffusionsschicht eine zusätzlich aufzuheizende

Wärmekapazität besitzt.

Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert; es zeigen Figur 1 einen Längsschnitt durch das wesentlich vergrößert dargestellte Sensorelement des elektrochemischen Meßfühlers und Figur 2 einen Querschnitt durch das Sensorelement gemäß Figur 1 nach der Linie II/II.

Beschreibung des Ausführungsbeispiels

Das in den Figuren 1 und 2 dargestellte Sensorelement 10 ist beispielsweise einbaubar in einen Meßfühler, wie er in der DE-OS 29 42 494 dargestellt und beschrieben ist; bei dem in der genannten DE-OS beschriebenen Meßfühler entfällt nur das darin enthaltene Heizelement mit seinen Anschlüssen.

Das Sensorelement 10 hat ein sauerstoffionenleitendes Festelektrolytrohr 11, das aus stabilisiertem Zirkondyoxid besteht, an der Außenseite seines meßgasfernen Endabschnitts einen angeformten Flansch 12, eine mit 13 bezeichnete Längsbohrung mit einer anschlußseitigen Erweiterung 14 und einen vom meßgasseitigen Ende des Festelektrolytrohres 11 ausgehenden, bis in die Festelektrolytrohr-Längsbohrung 13 durchgehenden und in Richtung Anschlußseite des Sensorelementes 10 führenden Längsschlitz 15, der jedoch noch im vom Meßgas umströmten Bereich des Sensorelementes 10 endet. Die Längsbohrung 13 und die Außenseite 16 des Fest-

elektrolyts 11 laufen verjüngend zum meßgasnahen Ende des Festelektrolytrohres 11 zu. Die die Festelektrolytrohr-Außenseite 16 mit dem Festelektrolytrohr-Flansch 12 verbindende Schulter 17 dient zur Auflage im nicht dargestellten Gehäuse des Meßfühlers; außerdem ist der in der Längsbohrungs-Erweiterung 14 befindliche Absatz mit 18 und die anschlußseitige Stirnfläche des Festelektrolytrohres 11 mit 19 bezeichnet.

Ein solches Festelektrolytrohr 11 ist in der Praxis etwa 30 mm lang und hat im Bereich der Erweiterung 14 einen Durchmesser von 12 mm; die am 8 mm hohen Festelektrolytrohr-Flansch 12 beginnende und bis zum meßgasseitigem Ende reichende Längsbohrung 13 hat einen maximalen Durchmesser von 4 mm und einen Durchmesser von 2 mm am meßgasnahen Ende.

In der Längsbohrung 13 des Festelektrolytrohres 11 befindet sich eine erste Elektrode 20, die als dünne Schicht ringförmig angeordnet ist, aus porösem Platin besteht und mittels einer Leiterbahn 20/1 mit der Festelektrolyt-Stirnfläche 19 als Kontaktbereich verbunden ist. Diese erste Elektrode 20 dient zumeist als Bezugselektrode und ist dem Meßgas durch die Festelektrolytrohr-Längsbohrung 13 zugänglich.

Auf der Außenseite 16 des Festelektrolytrohres 11 ist koaxial zur ersten Elektrode 20 eine zweite Elektrode 21 schichtförmig aufgebracht; diese zweite Elektrode 21 besteht aus einer gasdurchlässigen Platinschicht, ist zumeist etwas breiter als die erste Elektrode 20, ist mit einer Leiterbahn 21/1 über der als Kontaktfläche mit dem nicht dargestellten Meßfühler-Gehäuse

20.09.87

6543

3035608

- 7 -

dienenden Festelektrolytrohr-Schulter 17 verbunden und dient zumeist als Meßelektrode.

Der dem Meßgas ausgesetzte Bereich der Festelektrolytrohr-Außenseite 16 einschließlich der zweiten Elektrode 21 und der zugehörigen Leiterbahn 21/1 ist mit einer Isolierung 22 bedeckt, die aus einem gasdurchlässigem, elektrisch isolierenden Material wie z.B. Magnesium-Spinel besteht und je nach Meßprinzip des Sensorelementes 10 unterschiedlich ausgebildet sein kann: Während die gasdurchlässige Isolierung 22 bei einem nach dem potentiometrischen Meßprinzip arbeitenden Sensorelement 10 nur als Schutzschicht gegenüber dem Meßgas dienen soll und eine Dicke im μm -Bereich hat, ist die hier im Beispiel für ein nach dem polarografischen Meßprinzip arbeitenden Sensorelement 10 vorzugsweise durch Plasmaspritzen aufgebraachte Isolierung 22 im Meßbereich etwa 0,5 mm dick; in diesem Falle findet die Isolierung 22 als Diffusionsbarriere für Sauerstoffmoleküle Anwendung. Zur Ausführung der vorliegenden Erfindung ist die Isolierung 22 so gestaltet, daß sie sich vom meßgasseitigen Ende des Festelektrolytrohres 11 in Richtung auf die Festelektrolytrohr-Schulter 17 sich erstreckt und dabei in ihrer Dicke abnimmt; insgesamt verjüngt sich jedoch das mit der Isolierung 22 überzogene Festelektrolytrohr 11 zum meßgasnahen Ende des Festelektrolytrohres 11 hin.

Damit die zweite Elektrode 21 im Bereich des Festelektrolytrohr-Längsschlitzes 15 nicht direkt dem Meßgas ausgesetzt ist, ist der diesbezügliche Bereich mittels einer gasdichten Deckschicht 23 überzogen;

ORIGINAL INSPECTED

20.09.80 3008008

-8-

diese Deckschicht 23 besteht aus Glas oder Glaskeramik; auf eine solche Deckschicht 23 kann verzichtet werden, sofern die zweite Elektrode 21 nicht bis zum Festelektrolytrohr-Längsschlitz 15 reicht.

Da elektrochemische Meßfühler, die nach dem polarografischen Meßprinzip arbeiten, temperaturabhängig sind, ist es zweckmäßig und bekannt, sie mit einem Heizelement 24 zu versehen; ein solches Heizelement 24 ist besonders dann wichtig, wenn es in Brennkraftmaschinen von Kraftfahrzeugen oder ähnlichem eingesetzt ist: Mittels eines Heizelementes 24 ist nicht nur eine Erhöhung der Meßgenauigkeit zu erzielen, weil der Meßfühler auf der notwendigen Betriebstemperatur von 600 bis 700°C gehalten werden kann, sondern es kann auch einen solchen Sensor bereits vor dem Kaltstart von Brennkraftmaschinen betriebsbereit machen, es kann die Lebensdauer derartiger Sensorelemente 10 in bleihaltigen Abgasen von Brennkraftmaschinen verbessern und es erlaubt außerdem das Anbringen derartiger Meßfühler an solchen Stellen des Brennkraftmaschinen-Abgasrohres, an denen sich die Abgase bereits abgekühlt haben. Das erfindungsgemäße Heizelement 24 besteht aus einem wendelförmig, direkt auf der Isolierung 22 angeordneten Draht aus einer bekannten Heizleiterlegierung wie sie z.B. unter dem Warenzeichen "Kanthal" bekannt ist. Die zumeist im Querschnitt größeren Endabschnitte 24/1 und 24/2 des Heizelementes 24 führen dabei durch die Längsbohrung 13 bzw. die Erweiterung 14 des Festelektrolytrohres 11; während ein Endabschnitt 24/1 in etwa zentral durch die Festelektrolytrohr-Längsbohrung 13 führt und etwa im Bereich des meßgasnahen Endabschnitts vom Festelektrolytrohr 11 mit dem eigentlichen, direkt auf der Isolierung 22 liegendem Heizelement 24 verbunden ist, führt der andere Endabschnitt 24/2 durch den anschlußseitigen Endabschnitt des Festelektrolytrohr-Längsschlitzes 15, dann durch einen Teil der Festelektrolytrohr-Längsbohrung 13 und an-

20.09.80

6543
3005008

- 9 -

schließlich durch die Festelektrolytrohr-Erweiterung 14. Diese erfindungsgemäße Gestaltung des Heizelementes 24 mit seinen Endabschnitten 24/1 und 24/2 ermöglicht ein Montieren des Heizelementes 24 auf dem Sensorelement 10 durch einfaches Einführen der Endabschnitte 24/1 und 24/2 in die Längsbohrung 13, wobei das Heizelement 24 im Bereich der Übergangsstelle zum Endabschnitt 24/2 im Festelektrolytrohr-Längsschlitz 15 entlang geführt werden muß. Die beiden Heizelement-Endabschnitte 24/1 und 24/2 sind im anschlußseitigem Endabschnitt des Festelektrolytrohres 11 mittels eines keramischen Führungsteils 25 fixiert und gegeneinander elektrisch isoliert; dieses Führungsteil 25 liegt mit einer Schulter 26 auf dem Bohrungsabsatz 18 des Festelektrolytrohres 11 auf, ragt jedoch auch noch ein kleines Stück in die Festelektrolytrohr-Längsbohrung 13 hinein. Die Heizelement-Endabschnitte 24/1 und 24/2 können (nicht dargestellt) mit ihren anschlußseitigen Enden direkt bis in den Anschlußbereich des nicht vollständig dargestellten Meßfühlers reichen, sie können aber auch (nicht dargestellt) als Kontaktflächen auf der Festelektrolytrohr-Stirnfläche 19 enden, müssen dann jedoch gegenüber der Elektroden-Leiterbahnen 20/1 isoliert werden und erst von dort aus mit nicht dargestellten Anschlußelementen in Kontakt gebracht werden. Das Führungsteil 25 kann nach dem beschriebenen Aufschieben des Heizelementes 24 auf das Festelektrolytrohr 11 von der anschlußseitigen Seite her auf die Heizelement-Endabschnitte 24/1 und 24/2 aufgeschoben werden.

...

20.09.80 3007508

- 8-10 -

Während der Zutritt von Umgebungsluft in den Meßbereich des Sensorelementes 10 auf der Außenseite des Sensorelementes 10 mittels einer geeigneten Abdichtung (nicht dargestellt, Beispiel in der bereits zitierten DE-OS 29 42 494) verhindert wird, wird auf die meßgasseitige Stirnseite 27 des Führungsteils 25 eine Dichtung 28 aufgebracht, die elektrisch isolierend ist und beispielsweise aus Glas oder Glaskeramik besteht; diese Dichtung 28 kann derart hergestellt werden, daß durch den Festelektrolytrohr-Längsschlitz 15 bei mit dem meßgasnahen Ende nach oben stehendem Festelektrolytrohr 11 Glaspulver eingeführt wird, welches anschließend beispielsweise in einem Durchlaufofen geschmolzen wird. Anstelle der Verwendung von derartig schmelzendem Glaspulver kann aber auch ein auf der Führungsteil-Stirnseite 27 angeordnetes Glasformteil Verwendung finden, das dann anschließend ebenfalls geschmolzen wird.

Anstelle des einen Festelektrolytrohr-Längsschlitzes 15 können auch zwei, vorzugsweise gegenüberliegende derartige Längsschlitz-Verwendungen finden, sofern der Heizelement-Endabschnitt 24/1 an einer anderen Stelle aus der Festelektrolytrohr-Längsbohrung 13 heraustreten soll.

Die unterschiedliche Dicke der als Diffusionsbarriere für Sauerstoffmoleküle wirkenden Isolierung 22 bietet zusätzlich den Vorteil, daß sie unempfindlicher gegenüber Schichtdickenfehlern beim Aufbringen dieser Schicht 22 ist, was auf eine günstigere Stromdichte-Verteilung zurückzuführen ist.

ORIGINAL INSPECTED

20.09.80 303508

-11-

R. 6543

3.9.1980 Er/Hm

ROBERT BOSCH GMBH, 7000 STUTTGART 1

Elektrochemischer Meßfühler zur Bestimmung des
Sauerstoffgehaltes in Gasen

Zusammenfassung

Es wird ein elektrochemischer Meßfühler vorgeschlagen, der zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Gasen, insbesondere in Abgasen von Brennkraftmaschinen dient. Der elektrochemische Meßfühler hat ein rohrförmiges Sensorelement, das einen sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten besitzt, auf dessen Außen- und Innenseite je eine dem Meßgas ausgesetzte Elektrode aufgebracht ist. Direkt auf der mit einer gasdurchlässigen, elektrischen Isolierung versehenen Außenelektrode liegt ein wendelförmiges Heizelement, dessen Endabschnitte durch die Längsbohrung des Festelektrolytrohres zum Anschlußbereich führen; mindestens ein Endabschnitt des Heizelementes führt durch einen Längsschlitz im Festelektrolytrohr. Diese Ausbildung und Anordnung eines Heizelementes ist besonders für solche polarografisch arbeitenden Meßfühler geeignet, die eine relativ dicke Diffusionsbarriere für Sauerstoffmoleküle auf der Meßelektrode haben, jedoch auch anwendbar für nach dem potentiometrischen Meßprinzip arbeitende Sensorelemente, deren beide Elektroden dem Meßgas ausgesetzt sind.

ORIGINAL INSPECTED

12-
Lēerseite

Robert Josch GmbH, Stuttgart, Antrag vom 19.9.1980
 "Elektrochemischer Meßfühler zur Bestimmung des
 Sauerstoffgehaltes in Gasen"

- 13-1/1

Nummer:
 Int. Cl. 3:
 Anmeldetag:
 Offenlegungstag:

3035608
 G 01 N 27/50
 20. September 1980
 6. Mai 1982

6543

FIG. 1

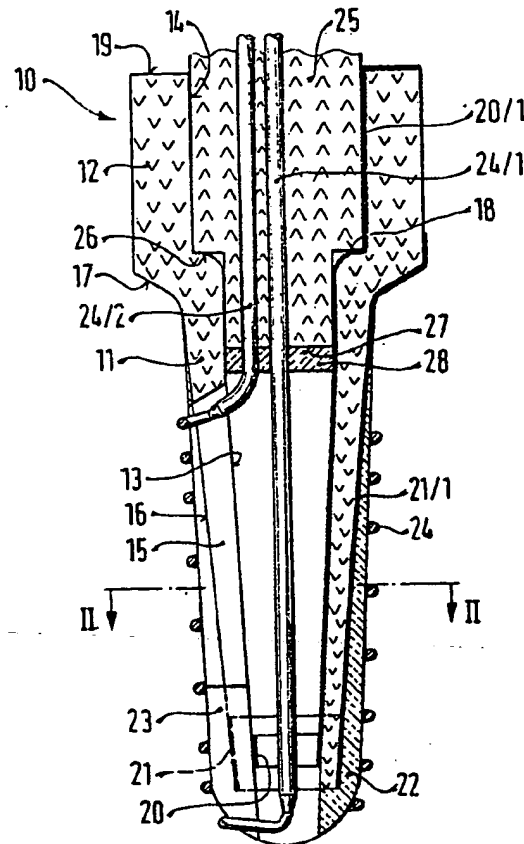


FIG. 2

